

6) PRECURSOR COMPOSITION FOR ORGANIC-INORGANIC HYBRID GLASS AND HYBRID GLASS COMPRISING SAME COMPOSITION

Patent Number: JP2137737
Publication date: 1990-05-28
Inventor(s): YAMADA RYOJI; others: 01
Applicant(s): ASahi GLASS CO LTD
Requested Patent: ☒ JP2137737 ←
Application Number: JP19880290206 19881118
Priority Number(s):
IPC Classification: C03B8/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain the title novel precursor composition containing an organic siloxane, silicon alkoxide and metal alkoxide shown by specific formulas, respectively and hybrid glass having excellent flexibility and heat resistance prepared from the composition.

CONSTITUTION: The title precursor composition for organic-inorganic hybrid glass contains an organic siloxane shown by formula I, a silicon alkoxide shown by formula II and a metal alkoxide shown by formula III. For example, tetraethoxysilane may be cited as the compound shown by formula I, methyltriethoxysilane as the compound shown by formula II and polydimethylsiloxane of silanol type of both ends as the compound shown by formula III. The three components are uniformly blended with an organic solvent having compatibility with water into a liquid state to give the precursor composition. Then the liquid composition is hydrolyzed and polymerized in the presence of water and acidic catalyst, namely sol-gel method is applied to give the aimed hybrid glass.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-137737

⑬ Int. Cl.⁵
C 03-B 8/02

識別記号 庁内整理番号
6359-4G

⑭ 公開 平成2年(1990)5月28日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全11頁)

⑮ 発明の名称 有機-無機ハイブリッドガラス用前駆体組成物およびそれよりなる
ハイブリッドガラス

⑯ 特 願 昭63-290206

⑰ 出 願 昭63(1988)11月18日

⑱ 発 明 者 山 田 充 治 神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1
⑲ 発 明 者 久 我 和 彦 神奈川県横浜市港北区大豆戸町875-4
⑳ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
㉑ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外 3 名

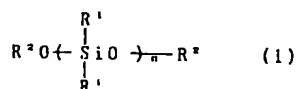
明 細 書

1. 発明の名称

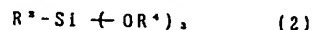
有機-無機ハイブリッドガラス用前駆体組成物
およびそれよりなるハイブリッドガラス

2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも下記一般式(1)、(2)および(3)



(ここで、R¹は炭素数1～9の有機基、R²は
水素原子、炭素数1～5の有機基、nは1以
上の整数を表わす。)



(ここで、R²は炭素数1～9の有機基、R¹は
水素原子、炭素数1～5の有機基を表わ
す。)



(ここで、Mは金属、R²は水素原子、炭素数
1～5の有機基、xは金属の原子価に等しい

数を表わす。)

で表わされる化合物を含有することを特徴と
する有機-無機ハイブリッドガラス用前駆体
組成物。

2. 請求項1記載の前駆体組成物をゾルーゲル
法による低温焼成することによって得られる
有機-無機ハイブリッドガラス。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、有機-無機ハイブリッドガラス製
造用の前駆体組成物およびかかる前駆体組成物
から製造される有機-無機ハイブリッドガラス
に関する。さらに詳しくは、低温で焼成される
フレキシブルな透明有機-無機ハイブリッドガ
ラスに関する。

[従来の技術]

ゾルーゲル法によるガラス、セラミック
等の製造技術は古く、J. J. Ebelmann [Ann.
57, 319 (1846)] にも見出すことができる。

しかし、近年になって、H. Dislich [Angew.

Chem. 83, 428 (1971) } による多成分ガラスの低温製造が報告されるに至り、特に大きな注目を集めるようになった。

ゾルーゲル法は、一般には金属アルコキシドの溶液から出発し、これの加水分解とそれに続く縮重合によって進められるもので、複合組成の金属酸化物を製造するのにも有利である。なぜなら、粉体の機械的混合と焼成とで進められる従来方法では2種以上の原料を均一に混じり込ませることは困難であったのに対し、金属アルコキシドの溶液を用いれば、少なくとも分子レベルでの均一混合が達成されるからである。

このようなゾルーゲル法の利点は、有機成分と無機成分をミクロに複合化させようとする場合にも大いに発揮されるものと考えられる。本発明者らの特に大きな関心もまた、かかる点にあった。

従来より、金属酸化物等の中に有機成分を導入するゾルーゲル法の試みは種々検討されてきた。それらは、クラック発生の防止や低い焼成

と呼べるものではある。しながら可塑性は無く、また厚膜を製造するには650℃以上の焼成が必要となるなど、テトラエトキシシランのみから成るシリカガラスに比べ、そう大きなメリットはないと判断せざるを得ない。

さらに(特開昭 59-97550 号公報)には、アルキル基を含有するシリケート、コロイド状金属酸化物および金属アルコキシドからなる組成物から、炭素を含有するガラスの製造法が提案されている。このガラスの製造法は、上記の組成物から調製された乾燥ゲルを約1000℃で焼成して製造するというもので、焼成中に大きな重量減少を伴って製造されるガラスは黒色を呈するようになるものである。したがってゲル中に導入されたアルキル基がそのままガラス中に存在するものとは考え難く、これは複合組成の無機ガラスと呼ばれるべきものと判断される。

一方 H. Schmidtらは、[J. Non-Cryst. Solids 100, 51 (1988), 同 100, 378 (1988)] にグリシジルプロピル基やメタクリロキシプロピ

温度等を目的としたもの、あるいは製品に柔軟性を付与することを目的としたもの等であった。例えばクラック発生の抑制に関し(特開昭 63-25229 号公報)にはシリケートの溶液からシリカガラスを製造するゾルーゲルプロセスにおいて、ポリビニルアルコール等を加えることが提案されている。しかしかかる方法におけるポリビニルアルコールはケトン中にイオンをドーピングする目的のために一時的に加えられるものであって、焼成にあたっては脱脂された後、供されることから、最終製品中に有機成分を含有するものでないことは明らかである。

また、原らは[J. Non-Cryst. Solids 100, 490 (1988)]においてテトラエトキシシランとメチルトリエトキシシランの溶液から調製された厚さ0.15μmの被膜が、不活性ガス雰囲気中430℃の焼成によって、900℃で焼成されたシリカガラスと同等の性能を発現すると報告している。これはシリカガラス中にメチル基を含有するものであって、有機と無機のコンポジット

ル基等で修飾されたシリケートとテトラエトキシシランから、柔軟性のある有機-無機ハイブリッドガラスを製造したと報告している。また、[ACS Symp. Ser. 360, 333 (1988)]には、上述の系にチタネート等を加えて製造されたものは、より強靱さを増すとの報告もある。しかしながらこれらのガラスは、汎用の樹脂に比べれば硬いと認められるものの無機ガラスには全く程遠く、さらに単純な炭化水素鎖をもつことから耐熱性に欠け、焼成も施せないといった欠点を有するものであった。

また、G. L. Wilkesらは、[Polym. Bull. 14, 557 (1985), 同 18, 455 (1987)]にシリケート系のゾルーゲルプロセスに反応性の有機高分子を共同させることにより、クラックの発生を防止して製品に柔軟性を付与できたことを報告している。これらはエチルシリケートの系に末端シラノールのポリジメチルシロキサンあるいはポリテトラメチレングリコールを加えてシリカガラスを製造するものであって、技術的

には J. E. Mark らの報告 [J. Chem. Phys. 66, 1006 (1977)] によるシリコン系エラストマーの製造方法に基づくものと見ることができ、かかる報告によれば、シリカのマトリクス中にポリジメチルシロキサンを均一に分散させてしかも強固に結合させることは困難であるとして、シリケート中に添加するにはポリジメチルシロキサンよりもポリテトラメチレングリコールの方が有利であると結論付けられている。しかしながら耐熱性、耐候性に乏しいポリテトラメチレングリコールを含むものであっては焼成を施すこともできず、結果的にはシリカガラスの特性を全く損ねたものとなっている。

〔発明の解決しようとする課題〕

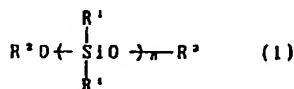
以上のように、従来試みられてきたゾルーゲル法による有機と無機のハイブリッドガラスは、無機成分に比べて極めて柔軟性に富むとされる有機成分の導入効果が、最終製品にあってはほとんど見られなかったり、あるいは耐熱性、耐候性および硬度等の面で優位にあるとさ

りッドガラスを新規に提供することを目的とするものである。

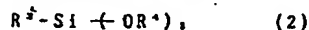
〔課題を解決するための手段〕

即ち、本発明は、少なくとも下記一般式(1)、

(2) および (3)



(ここで R^1 は炭素数 1～9 の有機基、 R^2 は水素原子、炭素数 1～5 の有機基、 n は 1 以上の整数を表わす。)



(ここで、 R^2 は炭素数 1～9 の有機基、 R^1 は水素原子、炭素数 1～5 の有機基を、表わす。)



(ここで、 M は金属、 R^1 は水素原子、炭素数 1～5 の有機基、 x は金属の原子価に等しい数を表わす。)

で表わされる化合物を含有することを特徴とす

れる無機成分の特性を大幅に損ねてしまったりといった状況であって、有機と無機のそれぞれに優れている性能を引き出し、共に一体化して形成されたハイブリッドガラスは、これまで全く見出されていない。

本発明者らは上記従来技術の問題点を解決し、フレキシブルな透明有機-無機ハイブリッドガラスを開発すべく鋭意研究を重ねた結果、有機-無機ハイブリッドガラスの製造に適した前駆体組成物を見出した。さらにかかる前駆体組成物からゾルーゲル法の手法を用いて製造された有機-無機ハイブリッドガラスは、可撓性に優れ、しかも無機成分の持つ耐熱性、高い硬度等を実用上ほとんど悪影響を及ぼさないことをも見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成されたものである。

したがって、本発明は、従来知られていなかった有機-無機ハイブリッドガラス用前駆体組成物および該組成物をゾルーゲル法の低温焼成することによって得られる有機-無機ハイブ

る有機-無機ハイブリッドガラス用前駆体組成物および該組成物をゾルーゲル法による低温焼成することによって得られる有機-無機ハイブリッドガラスを提供するものである。

本発明における前駆体組成物には、少なくとも 3 つの成分が含有されることが必要である。

第 1 の成分は、一般式 (1) $R^2O \leftarrow SiO \rightarrow R^3$ で

示される化合物である。ここで R^1 は、炭素数が 1～9 の有機基を表わし同一または異なってもよい。具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-エチルブチル基、オクチル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、フェニル基、キシリル基等のアリール基、フェニルエチル基等のアラルキル基、置換型のメルカプトプロピル基、アミノプロピル基、 γ -グリシドキシプロピル基、 γ -メタクリロキシプロピル基、お

よびこれらのハロゲン化体、例えばクロロメチル基、トリフロロエチル基、ヘキサフロロプロピル基、テトラヒドロパーフロロオクチル基、テトラクロロフェニル基等を例示することができる。しかしながら好ましくは、耐熱性等により優れた性能を発現し得るという点で、炭素数が6を越えないもの、さらに好ましくは炭素数が4を越えないアルキル基やアルケニル基、あるいはフェニル基、およびこれらのハロゲン化体等である。 R^2 は炭素数が1～5の有機基か水素原子であることを表わし、同一または異なっているいてもよい。有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基およびアセチル基、メトキシエチル基、さらにこれらのハロゲン化体を例示することができる。本発明には、これらの全てが有効に用いられるが、これら以外からも自由に選択して用いることも可能である。また、一般式(1)における n は有機シロキサン重合度の重畳度を表わし、 n は少なくとも1である。しかしながら製品に高い

本発明における前駆体組成物に含まれる第3の成分は、一般式(3) $M(OR^3)_x$ で示される化合物である。一般式(3)において M は金属を表わしている。また R^3 は前記一般式(1)における R^2 から選ばれる有機基を表わしている。また x は金属 M の原子価に相当する数である。一般式(3)で示される化合物は、一般には金属アルコキシドと総称される一連の化合物としてよく知られているもので、容易に入手できるものである。またかかる金属アルコキシドから派生した誘導体、あるいは類似構造を有する金属化合物であってもよい。本発明に有効な金属としては、シラン、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、ナトリウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、銅、イットリウム、インジウム、スズ、アンチモン、バリウム、ランタン、タングステン、鉛等が具体的に例示できる。本発明にはかかる金属からなる一般式(3)で示される化合物全てが、単独で、あるいは2種以上の複合系として用いることができる。さらに、

可換性を付与し得るという点で少なくとも2であることが好ましく、さらに少なくとも3であることがより好ましい。かかる一般式(1)で示される化合物は、その重合度 n にも依存するが、本発明の前駆体組成物に、3成分の総和に対して1～98wt%、好ましくは2～93wt%、より好ましくは5～85wt%含有されていることが、上述と同様の理由で望ましい。

本発明における前駆体組成物に含まれる第2の成分は、一般式(2) $R^2-Si(OR^1)_2$ で示される化合物である。ここで R^2 としては、前記一般式(1)における R^1 から選ばれる有機基、また R^1 としては、同様に前記一般式(1)における R^2 から選ばれる有機基か水素原子を表わしている。かかる一般式(2)で示される化合物は、本発明の前駆体組成物に、3成分の総和に対して1～98wt%、好ましくは2～93wt%、より好ましくは5～85wt%含有されていることが、有機シロキサンを無機シリカのマトリクス中に均質に分散できるという点で望ましい。

ここに例示された以外の金属を用いることもまた、可能である。しかしながら好ましくは、製品に高い強靱性と硬度を付与できるという点で、少なくともシラン、チタン、ジルコニウム、アルミニウムからなる化合物のいずれかを含むものであることが好ましい。さらには少なくともシランからなる化合物を含むものであることがより好ましい。かかる一般式(3)で示される化合物は、3成分の総和に対して1～98wt%、好ましくは5～96wt%、さらに好ましくは10～90wt%含有されていることが、製品に高い強靱性と無機ガラスに近い硬度を付与できるという点で望ましい。

本発明の前駆体組成物はまた、少なくとも一時的には液体状態を呈するものでなければならぬ。ここで言う液体状態とは、溶液、ゾルおよびウェットゲルを再分散させたゾル、その他の液体状態等であるものを指している。本発明の前駆体組成物に含有される前記の3成分は、このような液体状態を経て均一に混合され、ハ

イブリッドガラスの製造プロセスに供される。かかるプロセスは、通常ゾルーゲル法と呼ばれるものであって、金属アルコキシド類の加水分解とこれに続く縮重合により進行される。一般には、前駆体組成物を構成する複数の成分を均一に混合し、加水分解反応ならびに加水分解物および部分縮合物の重合反応を均一に進行させる目的のため、適当な溶媒系で進められることが多い。溶媒には水と混和性であるものがよく用いられるが、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール等のアルコール類、エチレングリコールおよび、エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル等のエチレングリコール誘導体類が例示できる。さらにはジアセトアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等といった化合物も有用であることが知られていてこれらをも用い得る。特に

一般的にはアルコキシド類の加水分解触媒として酸性触媒が用いられ、ゲル化触媒として塩基性触媒が用いられる。酸性触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸等の鉱酸類、酢酸、しょう酸、ギ酸、プロピオン酸、マレイン酸、クエン酸、安息香酸、グリコール酸、トルエンスルホン酸等の有機酸が例示できる。また、アルミニウムアセチルアセトネート等のアルミニウムキレート化合物等、その他も加水分解触媒として役立つことが知られていて、これらを用い得る。塩基性触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、アミン類、第4級アンモニウム塩類、ホルムアミド類等、その他が例示できる。なお、しょう酸については、ゲル化触媒としても有効であると考えられる。

アルコキシドの加水分解を進めるための酸触媒の添加は、通常反応系のpHを3以下にすることを目度に加えられる。しかしながら本発明においては、触媒を加えなくとも実質上の問題にはならないことが多い。ただし、反応速度の異

有機シロキサンとの重合体を含む組成物にあっては、アルコールやエチレングリコールおよびその誘導体のみからなる溶媒系よりも、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン等のエーテル類やトルエン、キシレン等の芳香族化合物類ならびにこれらとアルコール類の混合体を溶媒系に用いることの方が、より有効であると考えられる。

かかる溶媒から成る、前記3成分を含有する溶液あるいはゾルは、いかなる濃度であっても本発明に適用できるが、あまり希薄すぎると連続膜が得にくくなること、ならびに、あまり濃すぎると均質な平滑膜の製造が困難になることから、0.1～95wt%であることが好ましく、さらには、1～90wt%であることがより好ましい。

本発明の前駆体組成物をゾルーゲルプロセスに適用するにあたっては、さらに適当な触媒と水が加えられる。かかる触媒としては、酸性触媒、塩基性触媒その他のものが用いられる。

なる複数の成分から成る系であることから、反応の大きな偏りを抑える目的で、加水分解されるアルコキシドの1当量に対し、少なくとも1/1000当量添加されることが好ましく、さらには少なくとも5/1000当量添加されることがより好ましい。またアルコキシドの1当量に対して1当量以上の触媒を加えることに何ら有効性があるとは考えにくいことから、好ましくは1当量以下であることが望ましい。

ゲル化のための塩基性触媒の添加は、加水分解後、反応系のpHを7～7.5あるいは7.5以上とするのに必要な量だけ加えられるのが一般的である。本発明においても同様にして塩基性触媒を添加することができる。ただし本発明においては、有機成分がクラックの発生を有効に防止することから、塩基性触媒を加えなくとも何ら実用上の問題とはならない。したがってpHが7以下であってもゲル化は進行し、良好な被膜が形成できる。

さらに、アルコキシドの加水分解を進めるた

めには、水も必要である。水は1当量のアルコキシドに対して1当量必要である。しかしながら水を1当量よりも少なく添加した反応系においても、加水分解と縮重合をほぼ完結せしめることが可能である。このような反応条件においては、加水分解速度を遅延させることが可能であることから、ゾルーゲルプロセスをより取扱いやすくてできる。一方、水を1当量よりもさらに多く添加して反応を進めることも可能である。この場合多量に加えられた水は、被膜をより透明にする効果があると考えられる。したがって水の添加量については一概に限定し得ないが、一般的には加水分解されるアルコキシドの1当量に対し、 $1/100 \sim 100$ 当量の範囲で添加されるので、本発明においてもかかる条件を採用することに何ら支障はない。

さらに本発明の前駆体組成物ならびに有機-無機ハイブリッドガラスの中には、任意にその他の成分を配合することができる。かかる成分としては例えば、チタン酸カリウム、窒化ケイ

として、溶媒、触媒、水、一般式(1)、(2)、および(3)で示される3成分、ならびにその他の配合可能な成分の全てを一括して反応器内に仕込み、室温～百数十度の温度範囲で攪拌・混合して一体化し、加水分解して部分的に縮合させ、ゾルとする方法がある。また、他の方法としてゲルを形成するのに欠かせない前記3成分のそれぞれを個別に、あるいはそれぞれの一部を分割して独立に、反応系に順次加えて、逐次に加水分解と部分縮合を進めていく方法を採用することもできる。特に後者の方法は、反応速度の大きく異なる複数成分を含有する場合には有効であり、反応速度の早い成分を後から添加する等の操作により反応速度を調整することができる。さらに一度ゲル化された全部あるいは一部の成分を溶媒中で超音波照射するなどした後粉砕し、ゾルとする方法を採用することもできる。かかる方法で得られたゾルから再びゲル化されて製造された被膜は、クラックの発生が抑制され、より強靱となることが認められる。

素等のウィスカー、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 等といった金属酸化物のコロイド、アゾ染料、フクロシアニン染料等の有機染料、コバルト、クロム、鉄等の無機顔料、各種界面活性剤類、カップリング剤類、紫外線吸収剤等の安定剤類、その他が挙げられる。

次に、本発明の前駆体組成物からなる有機-無機ハイブリッドガラスの製造方法について説明する。本発明の有機-無機ハイブリッドガラスは、本発明の前駆体組成物からゾルーゲル法の手法を用いて低温焼成することによって製造される。したがってかかる前駆体組成物は、ゾルに相当する段階のものを指しているとも見ることができる。しかしながら、特に反応速度の異なる多成分系の場合、ゲルに含有されるべき成分の全てがゾルを形成させる初期から含有されているものとは限らず、前駆体組成物は、2つ以上の部分に分割されてなるものをも含むものである。

本発明の前駆体組成物を調製する方法の1つ

かくして調製された本発明の前駆体組成物は、前述の如くゾルーゲル法の手法を用いて、本発明の有機-無機ハイブリッドガラスに変換される。本発明の前駆体組成物をノズルあるいはスリット状ダイスから押し出してゲル化させることにより、有機-無機ハイブリッドガラスの繊維あるいはシートが製造できる。また本発明の前駆体組成物を塗布法、浸漬法、スプレー法等の手法を用いて適当な基材表面に層を設け、ゲル化させて有機-無機ハイブリッドガラスのコーティング層とすることもできる。さらには除去可能な成分を含有させたまま成形し、成形後にかかる成分を除去して有機-無機ハイブリッドガラスの多孔質体を製造することも可能である。

本発明のハイブリッドガラスは建築用窓ガラス、車両用安全窓ガラスとして好ましく用いられる。また、コンタクトレンズ、他の各種レンズ、および光ファイバー等の光学ガラスとしても好適に用いることができる。さらに磁気メモ

リーディスク、光メモリーディスク等の基盤材料、その他にも好適である。一方、本発明のハイブリッドガラスからなるコーティング層は、基材を酸化、腐食、汚染等から保護する効果を有している。また反射防止膜、電気絶縁膜、パターン形成用ネガマスク、着色膜、化粧膜、カラーフィルター、その他類似の用途に好適に使用される。さらに、本発明のハイブリッドガラスからなる多孔質体は、吸着担体、分離膜および分離膜の支持体、触媒、酵素等の担持膜、その他に有効に用いられる。

【作用】

本発明のハイブリッドガラスは、前述の如く、少なくとも一般式(1)、(2)および(3)で示される化合物を含有する前駆体組成物からゾルゲル法の手法を用いてガラス化された点に特徴を有する。従来、一般式(1)で示されるような有機シロキサンと一般式(3)で示されるような無機シロキサンとから成る複合体は、相互の親和性が乏しいためにそれぞれの持つ特性を

れる。

【実施例】

次に本発明の実施例について具体的に説明するが、かかる説明によって本発明が何ら限定されるものでないことは勿論である。

実施例 1

8 mmol の HCl を含有する水溶液の15部(重量部、以下同じ)に、イソプロピルアルコールの20%テトラヒドロフラン溶液50部を加えて混合した。かかる溶液に、70部のテトラエトキシシランと15部のメチルトリエトキシシランとの混合溶液を加え、さらに平均分子量4000の両末端シラノール型ポリジメチルシロキサン15部を加えて溶解させた。これを80℃に加熱して1時間攪拌した後、25℃雰囲気下に静置して養生させ、ゾルとした。2日後、これをフタ付きのPFA製バットに移して80℃にてゲル化させ、さらにフタを取り除いて120℃にて15時間乾燥させて、透明ガラス質フィルムAを得た。このフィルムAのIRスペクトルを第1図に示す

大幅に低下させてしまい、例えばG.L. Wilkesらの[A C S Symp. Ser. 360, 354 (1988)]によればあまりメリットが見い出せないと判断されてきた。本発明においては、かかる従来技術の問題点を、一般式(2)で示される化合物を導入することにより解決した。すなわち本発明にあつてかかる化合物の作用機構は必ずしも明確ではないが、有機シロキサンと無機シロキサンをそれぞれ均質に分散させるように作用することによって、有機シロキサンに起因する高い可撓性と無機シロキサンに起因する高い硬度を共に発現させる効果を生ずるものと考えられる。

また、こうしてマトリクス中に均質に分散された有機シロキサンは、アルコキシドの加水分解性と縮重合性を高めるように作用することにより、結果的に本発明のハイブリッドガラスを、低温で焼成可能なものとする効果を生じている。これは、ハイブリッドガラス中にある有機シロキサンがT_gを低下させ、マトリクスの熱運動性を高めているためによるものと考えら

が、エトキシ基に帰因される960cm⁻¹付近の吸収バンドは認められなかった。

比較例 1

7 mmol の HCl を含有する水溶液12.5部にイソプロピルアルコールの20%テトラヒドロフラン溶液50部を加えて混合した。かかる溶液に70部のテトラエトキシシランを加え、さらに平均分子量4000の両末端シラノール型ポリジメチルシロキサン30部を加えて溶解させた。これを実施例1と同様の手法でゲル化、乾燥させてガラス質のフィルムBを得た。このフィルムBのIRスペクトルを第1図に示すが、960cm⁻¹バンドに吸収が見られ、未反応エトキシ基が残存しているものであることが確認された。

比較例 2

10 mmol の HCl を含有する水溶液17部にイソプロピルアルコールの20%テトラヒドロフラン溶液50部を加えて混合した。かかる溶液に70部のテトラエトキシシランと30部のメチルトリエトキシシランの混合液を加えて溶解させた。こ

れを実施例1と同様の手法でゲル化、乾燥させて、ガラス質のフィルムCを得た。このフィルムCのIRスペクトルを第1図に示すが、 960 cm^{-1} バンドに吸収が見られ、未反応エトキシ基が残存しているものであることが確認された。

実施例2

実施例1で調製したゾルをポリエチレンテレフタレート製シートに流延し広げて80℃のフタ付きバット内でゲル化させ、フタを取り除いて十分乾燥させた後、さらに120℃にて15時間乾燥を続けて、透明ガラス質層がコーティングされたポリエチレンテレフタレートのシートDを得た。次に同様にして、比較例1で調製したゾルをポリエチレンテレフタレート製シートに流延し、ゲル化、乾燥させて、ガラス質層がコーティングされたポリエチレンテレフタレートのシートEを得た。さらに同様にして、比較例2で調製したゾルをポリエチレンテレフタレート製シート上に流延し、ゲル化、乾燥させて、ガラス質層コーティングされたポリエチレンテレ

フタレートのシートFを得た。このようにして得られたシートD、EおよびFについて、JIS K5701に準拠してサンシャインカーボンアーク灯式耐候試験機による耐久試験を行なった。その結果を表1に示す。

表 1

フィルム	耐 候 性 試 験	
	1000時間後	3000時間後
D	変化なし	変化なし
E	変化なし	ピンホール状欠陥発生
F	変化なし	ピンホール状欠陥発生

実施例3

8 mmolのHClを含有する水溶液14部にイソプロピルアルコールの20%テトラヒドロフラン溶液50部を加えて混合した。この溶液に25部のテトラエトキシシランと20部のメチルトリエトキシシランとを加え、さらに平均分子量4000の両末端シラノール型ポリジメチルシロキサン20部を加えて溶解させた。これを80℃で40時間攪

拌した後、25℃に冷却し、新たに35部のテトラエトキシシランを追加して90時間攪拌した。このようにして得られたゾルを2日間静置、養生させた後PFA製バットに移して80℃にてゲル化させ、さらにフタを取り除いて120℃にて15時間乾燥させて柔軟性を有する透明ガラス質フィルムGを得た。このフィルムGについて表面性能として耐スクラッチ性、耐テーパー性、耐汚染性を測定したところ、表2の如き性能を有するものであることがわかった。

実施例4

実施例3にて調製したフィルムGをさらに250℃にて1時間熱処理した。こうして得られた透明ガラス質フィルムHは高い可撓性を有し、表面性能を測定したところ、表2の如き表面性能を有するものであった。

実施例5

実施例3と同様にして調製したゾルに40部のジメチルホルムアミドを加えて攪拌し、25℃雰囲気下に静置して養生させた。2日後、これを

PFA製バットに移して80℃にてゲル化させ、さらに120℃にて15時間乾燥させて、高い可撓性を有する透明ガラス質のフィルムIを得た。このフィルムIについて表面の性能を測定したところ、表2の如き表面性能を有するものであることがわかった。

実施例6

実施例5で得られたフィルムIをさらに250℃にて1時間熱処理した。こうして得られた透明ガラス質フィルムJは、高い可撓性を保持し、表面性能を測定したところ、表2の如き表面性能を有するものであった。

実施例7

8.5 mmolのHClを含有する水溶液13.5部にイソプロピルアルコールの20%テトラヒドロフラン溶液50部を加えて混合した。この溶液に40部のテトラエトキシシランと40部のメチルトリエトキシシランを加え、さらに平均分子量1700の両末端シラノール型ポリジメチルシロキサン20部を加えて溶解させた。これを80℃にして1

時間攪拌した後、25℃雰囲気下に静置して養生させた。24時間後、これに41部のジメチルホルムアミドを加えて10分間攪拌し、さらに24時間養生を続けた。こうして得られたゾルを80℃のPFA製バットに広げてゲル化させ、さらに120℃にて15時間乾燥させて、柔軟な透明フィルムを得た。このフィルムKは表面性能を測定したところ、表2の如き表面性能を有するものであった。

実施例8

実施例7で得られたフィルムKをさらに250℃にて1時間熱処理した。こうして得られた透明ガラス質フィルムは、高い可撓性を有し、表面性能を測定したところ、表2の如き表面性能を有するものであった。

実施例9

4 mmol のしょう酸を含有する水溶液13部にイソプロピルアルコールの20%テトラヒドロフラン溶液50部を加えて混合した。かかる溶液に30部のテトラエトキシシランと30部のメチルト

ソプロピルアルコールの20%テトラヒドロフラン溶液50部を加えて混合した。この溶液に25部のテトラエトキシシランと45部のメチルトリエトキシシランとを加え、さらに平均分子量15000の両末端シラノール型ポリジメチルシロキサン20部を加えて溶解させた。これを80℃に加熱して40分間攪拌した後、25℃に冷却し、新たに10部のテトラブトキシチタンを加えて90分間攪拌した。ここで2日間静置、養生させた後、80℃のPFA製バットに移してゲル化させ、さらに120℃にて5時間乾燥させて、可撓性を有し、淡黄色に着色した透明ガラス質フィルムPを得た。このフィルムPは表面性能を測定したところ、表2の如き表面性能を有するものであった。

実施例12

実施例11で調製したフィルムPをさらに250℃にて1時間熱処理した。こうして得られた淡黄色透明ガラス質フィルムQは高い可撓性を保持し、表面性能を測定したところ、表2の如き

リエトキシシランを加え、さらに平均分子量380の両末端メトキシ型ポリジメチルシロキサンを加えて溶解させた。これを80℃に加熱して1時間攪拌した後、25℃雰囲気下に静置して養生させた。24時間後、これに108部のジメチルホルムアミドを加えて10分間攪拌し、さらに2日間養生を続けた。こうして得られたゾルを80℃のPFA製バットに広げてゲル化させ、120℃にて15時間乾燥させて、柔軟な透明フィルムMを得た。このフィルムMは表面性能を測定したところ、表2の如き表面性能を有するものであった。

実施例10

実施例9で得られたフィルムMをさらに250℃にて1時間熱処理した。こうして得られた透明ガラス質フィルムNは、高い可撓性を有し、表面性能を測定したところ、表2の如き表面性能を有するものであった。

実施例11

8 mmol の HCl を含有する水溶液12.5部にイソプロピルアルコールの20%テトラヒドロフラン溶液50部を加えて混合した。かかる溶液に60部のテトラエトキシシランを加え、さらに平均分子量4000の両末端シラノール型ポリジメチルシロキサン40部を加えて溶解させた。2日後、これをフタ付きのPFA製バットに流延して80℃にてゲル化させ、フタを取り除いて十分乾燥させてから、さらに120℃にて15時間乾燥を続けて透明フィルムRを得た。このフィルムRは可撓性を有するもののもろく破壊しがちであり、表面性能を測定したところ、表2の如きものであった。

比較例3

5.7 mmol の HCl を含有する水溶液10.5部にイソプロピルアルコールの20%テトラヒドロフラン溶液50部を加えて混合した。かかる溶液に60部のテトラエトキシシランを加え、さらに平均分子量4000の両末端シラノール型ポリジメチルシロキサン40部を加えて溶解させた。2日後、これをフタ付きのPFA製バットに流延して80℃にてゲル化させ、フタを取り除いて十分乾燥させてから、さらに120℃にて15時間乾燥を続けて透明フィルムRを得た。このフィルムRは可撓性を有するもののもろく破壊しがちであり、表面性能を測定したところ、表2の如きものであった。

比較例4

比較例3で得られたフィルムRをさらに250℃にて1時間熱処理したが、フィルムはこまかく破壊してしまい、物性測定に供することはできなかった。

比較例 5

10 mmolの HClを含有する水溶液17部にイソプロピルアルコールの20%テトラヒドロフラン溶液50部を加えて混合した。この溶液に60部のテトラエトキシシランと40部のメチルトリエトキシシランとの混合溶液を加えて溶解させた。これを80℃に加熱して1時間攪拌した後、25℃の雰囲気下に静置して養生させた。2日後、これを80℃のPFA製バットに広げてゲル化させ、十分乾燥させてからさらに120℃にて15時間乾燥を続けて、フィルムSとした。こうして得られたフィルムSは、全く柔軟性が無くもろいもので、表面性能を測定したところ、表2の如き表面性能を有するものであった。

比較例 6

比較例5で調製したフィルムSをさらに250℃にて1時間熱処理したが、フィルムはこまかく破壊してしまい、物性測定に供することができなかった。

[発明の効果]

本発明の有機-無機ハイブリッドガラス製造用の前駆体組成物は、有機成分と無機成分の相互の分散性を高める効果が発現されることから、この前駆体組成物より調製されたゲルを均質なハイブリッド体にせしめるという効果を有している。またこうして均質にゲル化が進行することから、アルコキシド等を未反応のまま残存することがほとんどないという効果を有していて、本発明のハイブリッドガラスに高い耐熱性・耐熱性・耐薬品性および硬度等を発現する効果も有している。さらに均質に分散された有機シロキサン、特に有機ポリシロキサンは、本発明のハイブリッドガラスに高い可撓性を付与する効果を示すとともに、T_gを低下させて低い焼成温度でのガラス化を可能とするという優れた効果も認められる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例における3種のハイブリッドガラスのIRスペクトル図である。図におい

表 2

サ ン プ ル	表 面 性 能		
	耐スクラッチ性 (g)	耐テーパー性 (ΔH%)	耐汚染性 (%)
実施例3. フィルムG	40	2.8	100
〃 4. 〃 H	110	1.1	100
〃 5. 〃 I	90	2.1	100
〃 6. 〃 J	120	1.1	100
〃 7. 〃 K	75	1.5	100
〃 8. 〃 L	80	1.5	100
〃 9. 〃 M	125	3.0	98
〃 10. 〃 N	100	1.2	100
〃 11. 〃 P	45	1.7	100
〃 12. 〃 Q	50	0.9	100
比較例3. 〃 R	0	38	96
〃 5. 〃 S	0	2.1	100

耐スクラッチ性：ヘイドンスクラッチテスターを用い、永久傷の発生する荷重を測定した。

耐テーパー性：テーパー式ロータリーアプレッサ 100サイクルにより生じた、ヘーズの増加(ΔH)を測定した。

耐汚染性：市販の油性インクでマークした後の白色光透過度と、フェルトにエタノールを2 g/minで供給しながら100 g/cm²の面圧で100サイクルふき取った後の透過度から、インクの除去率を測定した。

てaは実施例1で得られたフィルムAの、bは比較例1で得られたフィルムBの、cは比較例2で得られたフィルムCそれぞれのIRスペクトルを表わしている。

代理人(弁護士) 内 田 明
代理人(弁護士) 萩 原 亮
代理人(弁護士) 安 西 篤
代理人(弁護士) 平 石 利 子

図 1

